WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08B 11/12, A61L 15/28

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **A3**

WO 99/20657

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

29. April 1999 (29.04.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/06451

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Oktober 1998 (12.10.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 46 264.2

20. Oktober 1997 (20.10.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WOLFF WALSRODE AG [DE/DE]; D-29655 Walsrode (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGE, Wemer [DE/DE]; H. d. Schützenholze 12, D-27374 Visselhövede (DE). SCHRIEWER, Bernd [DE/DE]; Holunderweg 10, D-29664 Walsrode (DE). LAMPERT, Friedrich-Karl [DE/DE]; An der Warnau 16, D-29699 Bomlitz (DE). OPPERMANN, Wilhelm [DE/DE]; Benzenweg 24, D-29664 Walsrode (DE). PANNEK, Jörn-Bernd [DE/DE]; Blumenlage 61, D-29683 Fallingbostel (DE). KIESEWETTER, René [DE/DE]; Zum Ebsbusch 3, D-29614 Soltau (DE).

(74) Anwalt: HELLFELDT, Kurt; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 1. Juli 1999 (01.07.99)

(54) Title: ESSENTIALLY FIBRE-FREE CELLULOSE ETHER WITH IMPROVED WATER RETENTION, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

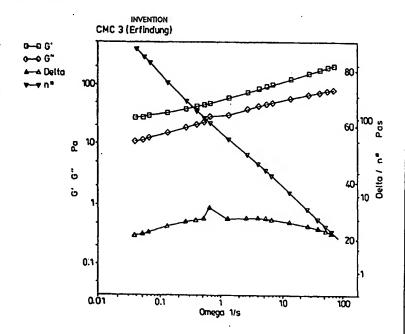
(54) Bezeichnung: WEITGEHEND FASERFREIE CELLULOSEETHER MIT VERBESSERTER WASSERRETENTION, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing an essentially fibre-free carboxy methyl cellulose with predominantly elastic properties. The invention also relates to the use thereof as super absorbent material and as an auxiliary agent to regulate rheology and water retention in fields such as cosmetics, pharmacy, foodstuffs and in technical applications such as additives for paint, cable sealing or tunnel building and civil and underground engineering.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer weitgehend faserfreien Carboxymethylcellulose mit überwiegend elastischen Eigenschaften sowie ihre Verwendung als superabsorbierendes Material sowie deren Einsatz als Hilfsmittel zur Einstellung einer geeigneten Rheologie und Wasserrückhaltung für die Bereiche Kosmetik, Pharmazie und Lebensmittel sowie für technische Anwendungen, wie z.B. als Additiv für Anstrichmittel, dem Abdichten von Kabeln sowie dem Einsatz im Tunnel- und Tiefbau.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
	AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
	ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
	ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
	AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
	BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
	BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
	BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
	BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Turkei
	BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
	BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
	BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
	BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
	CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
	CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
	CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
	CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
	CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
	CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		zamious no
	CŊ	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
	CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
	CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Pöderation		
	DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
	DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
	EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/20657 1 PCT/EP98/06451

Weitgehend faserfreie Celluloseether mit verbesserter Wasserretention, Verfahren zur Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung bezeichnet ein Verfahren zur Herstellung von weitgehend faserfreien Celluloseethern mit überwiegend elastischen Eigenschaften, entsprechende Celluloseether sowie ihre Verwendung als superabsorbierendes Material und als Hilfsmittel zur Einstellung einer geeigneten Rheologie und Wasserrückhaltung für die Bereiche Kosmetik, Pharmazie und Lebensmittel sowie ihren Einsatz für technische Anwendungen, wie z. B. als Additiv zum Abdichten von Kabeln (Telekommunikationskabel u. ä.).

Unter Superabsorbern sollen im Sinne dieser Erfindung Produkte verstanden werden, die als Pulver oder Granulate in der Lage sind, Flüssigkeit (Wasser, Urin, Wundsekret, Blut u. ä.) aufzunehmen und auch unter Belastung bei einem Druck von 0,1 psi - 1 psi, wie er z. B. beim Tragen von Pflastern, Windeln, Binden und Hygieneartikeln aller Art sowie Zahnhafteremes auftritt, zurückzuhalten.

15

20

25

30

Nach dem Stand der Technik werden pulverförmige synthetische Superabsorber auf Polyacrylatbasis für Hygieneprodukte (z. B. Binden etc.) eingesetzt. Ihre superabsorbierenden Eigenschaften liegen bei ca. 50 g Flüssigkeit pro g Polymer. Die Produkte gelten jedoch als biologisch nicht abbaubar. Betrachtet man lediglich den Anteil sog. Wegwerfwindeln am gesamten Hausmüllaufkommen in Deutschland, der derzeit bei ca. 2 - 3 % liegt, so ist es verständlich, daß man nach Möglichkeiten sucht, synthetische Produkte durch biologisch abbaubare oder kompostierbare Stoffe zu ersetzen und diese mit zumindest gleichbleibenden technischen Qualitäten, z. B. superabsorbierenden Eigenschaften, auszustatten.

Herkömmliche unvernetzte Carboxymethylcellulosen (nachfolgend auch als CMC bezeichnet), die in Gegenwart einer Lauge, wie z. B. Natronlauge, aufgeschlossen und mit einem Veretherungsmittel, wie z. B. Monochloressigsäure, in einem

WO 99/20657 2 PCT/EP98/06451

5

10

15

20

25

30

kommen.

Gemisch eines organischen Suspensionsmittels und Wasser verethert werden, werden herkömmlicherweise als nicht superabsorbierende Produkte angesehen (siehe hierzu R. L. Whistler in "Industrial Gums", Seite 704 ff (2. Auflage 1973)). Es handelt sich dabei üblicherweise um unvernetzte Carboxymethylcellulosen, die mit einem Gemisch aus einem für CMC unlöslichen Suspensionsmittel und Wasser gewaschen werden und deren Faserstruktur noch unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen ist (siehe hierzu US-2715124). Eine so hergestellte Carboxymethylcellulose hat je nach Einsatz und Polymerisationsgrad (DP) des verwendeten Celluloserohstoffes (Holzzellstoff, Baumwollinters, Rohlinters etc.) unterschiedlich verdickende, aber in der Regel keine absorbierenden oder gar superabsorbierenden Eigenschaften. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die normalerweise wasserlösliche Carboxymethylcellulose in eine unlösliche Form zu überführen und die Absorptionseigenschaften durch Einsatz von Vernetzungsmitteln zu verbessern. Als Vernetzungsmittel werden z. B. 1,2-Dichlorethan, Epichlorhydrin, Aldehyde, wie z. B. Formaldehyd, oder komplexbildende Metallsalze, wie z. B. Chromverbindungen, beschrieben (JP 04161431-A, J 63037143 A, US 4952550, RD 349022 A). Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, Abmischungen von modifizierten Kohlenhydratpolymeren mit in Wasser quellbaren synthetischen Polymeren, wie z. B. vernetzten Polyacrylamiden bereitzustellen (EP 0131090, US 4,021,257, US 4,110,226, US 3,574,188, EP 0056360, DE 3929400, DE 4328190 A1 und DE 4206857 A1). Von besonderem Nachteil sind hier jedoch ökotoxikologische Aspekte bei der Herstellung, Anwendung und Deponierung der vernetzten Polymere. So sind beim Einsatz von mit chlororganischen Verbindungen oder Aldehyden vernetzten Polymeren besondere verfahrenstechnische Maßnahmen zum Schutz von Mensch und Umwelt erforderlich. Der Einsatz entsprechend vernetzter Carboxymethylcellulosen in z. B. Hygieneprodukten (z. B. Windeln, Binden), bei denen die CMC mittelbar oder unmittelbar mit der Haut in Berührung kommt, kann darüber hinaus z. B. allergische Reaktionen oder Schädigungen des vegetativen Nervensystems hervorrufen. Bei der Deponierung kann es schließlich durch Auswaschprozesse zur Kontaminierung des Grundwassers

WO 99/20657 PCT/EP98/06451

In der Anmeldung EP 0 201 895 B1 wird ein Verfahren zur Herstellung einer weitgehend nichtfaserigen, superabsorbierenden CMC beschrieben, bei der das superabsorbierende Produkt dadurch gewonnen wird, daß die CMC in Wasser gelöst und durch Zusetzen eines Nichtlösungsmittels (z. B. Aceton oder Isopropanol) erhalten wird.

5

Das Auflösen einer bereits gefertigten CMC oder eines CMC-Kuchens in Wasser und das nachträgliche Ausfällen durch Zusetzen eines Nichtlösungsmittels für CMC stellt jedoch einen zusätzlichen verfahrenstechnischen Schritt dar, der zu einer Verteuerung des Verfahrens führt.

10

15

20

25

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Celluloseether, insbesondere eine Carboxymethylcellulose, mit verbesserten absorbierenden, insbesondere superabsorbierenden Eigenschaften bereitzustellen, ohne dabei toxische oder ökologisch bedenkliche Substanzen zu verwenden. Verfahrenstechnisch sollte das Produkt einfach und kostengünstig herstellbar sein.

Überraschenderweise konnte gezeigt werden, daß lediglich durch Änderung der Alkalisierungsbedingungen bei der Herstellung entsprechender Celluloseether der Stand der Technik in technischer und ökotoxikologischer Hinsicht verbessert werden kann. Es zeigte sich, daß in wäßriger Lösung die in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Produkte auch ohne Vernetzungsreagenzien hochfeste Gele mit verbesserter Wasserrückhaltung ausbilden. Bei Verwendung als Pulver wird z. B. in Wundpflastern, Windeln, Binden, Zahnprothesenhaftcremes etc. eine erheblich verbesserte Wasserrückhaltung gegenüber Flüssigkeiten, wie z. B. Blut, Speichel, Wundsekret, Urin u.ä. beobachtet. Dadurch, daß toxische Substanzen weder im Produkt selbst noch bei der verfahrenstechnischen Herstellung zum Einsatz kommen, ist neben technischen Anwendungen auch der unbedenkliche Einsatz dieser Stoffe für Lebensmittel-, Kosmetik- und Pharmaanwendungen möglich. Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäß hergestellten wasserlöslichen Celluloseether gegenüber dem Stand der Technik andere rheologische, insbesondere elastische Eigenschaften, durch die eine Differenzierung gegenüber herkömmlichen Celluloseethern, insbesondere

WO 99/20657 4 PCT/EP98/06451

CMCs, möglich ist. Dies hat zur Folge, daß die erfindungsgemäß beanspruchten Produkte in Anwendungsbereichen - allein oder in Kombination mit zusätzlichen Hilfsmitteln auch dort einsetzbar sind, in denen herkömmliche Celluloseether Defizite - z.B. durch fehlende Fließgrenzen - zeigen (z.B. im Schlitzwand- und Bohrpfahlwandbau u.ä. oder bei Anstrichmitteln (Dispersions- oder Silikatfarben u.ä.)).

5

10

15

20

25

30

Aufgrund der sehr hohen Viskositätsergiebigkeiten ist es zudem möglich, die Einsatzmengen an Celluloseethern in bestehenden Anwendungen reduziert werden können, ohne dabei technische Nachteile in Kauf nehmen zu müssen. Dadurch wird der Forderung entsprochen, den Anteil an Zusatzmitteln in verschiedenen Formulierungen für z. B. Kosmetika (z. B. Haarschampoos etc.) aus toxikologischen Gründen weiter zu reduzieren. Für technische Anwendungen, z. B. dem Schlitzwand- und Tunnelbau, geht der reduzierte Einsatz der erfindungsgemäß beanspruchten Produkte mit verbesserten ökotoxikologischen Werten, z. B. verringerten CSB- und TOC-Werten im Boden, Abwasser etc, einher.

Durch die vorliegende Erfindung wird zugleich ein Verfahren zur Herstellung eines weitgehend faserfreien Celluloseethers, insbesondere einer Carboxymethylcellulose (CMC), mit überwiegend elastischen sowie superabsorbierenden Eigenschaften beschrieben. Der beanspruchte Celluloseether (insbesondere CMC) besitzt eine Saugfähigkeit von mindestens 30 g Flüssigkeit pro Gramm Celluloseether und eignet sich zur Einstellung einer geeigneten Rheologie, Wasserrückhaltung für die Bereiche Kosmetik, Pharmazie und Lebensmittel sowie für technische Anwendungen, wie z. B. für Anstrichmittel (z.B. Dispersions- oder Silikatfarben u.ä.) oder dem Tiefbau (Tunnelbau, Schlitzwandbau u. a.). Das Verfahren ist durch folgende Schritte gekennzeichnet:

Einsatz einer Cellulose mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad (DP)
von mindestens 1.000, insbesondere von > 2.000 - 3.500 unter Verwendung
hierfür geeigneter Rohstoffe, wie z. B. Holz- und Nadelholzzellstoffen, Linters oder Rohlinters sowie Gemischen hieraus.

WO 99/20657 5 PCT/EP98/06451

2. Verwendung eines wäßrig-organischen Suspensionsmittels zur Herstellung eines Celluloseethers, bevorzugt von Carboxymethylcellulose, Sulfoethylcellulose, Methyl- oder Methyl-Hydroxyalkylcelluloseether (MHEC, MHPC) oder Hydroxyalkylcelluloseether (HEC, HPC)), wie vorzugsweise Isopropanol-Wasser, Aceton-Wasser, Methanol-Wasser, Ethanol-Wasser oder tertiär-Butanol-Wasser oder Gemischen hiervon mit einem Gesamtwasseranteil bezogen auf Cellulose, Suspensionsmittel, Natriumhydroxid und Veretherungsmittel (wie z.B. Chloressigsäure oder Vinylsulfonsäure o.a.) - von mindestens 11 Vol.-%, höchstens 28 Vol-%, vorzugsweise 12,5 - 25 Vol.-%, insbesondere 13 - 20 Vol.-%, besonders bevorzugt von 13,5- 18 Vol.-% und einer Menge an Alkali, wie z. B. Natriumhydroxid, von mindestens 1,8 Mol - 2,6 Mol, vorzugsweise 2,0 - 2,5 Mol, insbesondere 2,1 - 2,4 Mol/Mol Glucoseeinheit.

15

20

10

- 3. Herstellung eines superabsorbierenden Celluloseethers, insbesondere von CMC, nach mindestens einem der vorgenannten Punkte, dadurch gekennzeichnet, daß für die Herstellung des Celluloseethers, insbesondere einer Carboxymethylcellulose, eine Menge an Veretherungsmittel, insbesondere Monochloressigsäure, von 0,4 2,5 Mol, insbesondere von 0,5 1,8 Mol, vorzugsweise von 0,6 1,5 Mol/Mol Glucose benötigt wird.
- Veretherung, Reinigung, Trocknung und Konfektionierung in üblicher und bekannter Weise, wobei der so erhaltene erfindungsgemäße Celluloseether, insbesondere CMC, einen Faseranteil von < 1 %, einen Durchschnittssubstitutionsgrad (DS) durch Ethergruppen, insbesondere Carboxymethylgruppen, von DS = 0,2 1,5, insbesondere von 0,3 1,2, eine Absorptionskapazität von > 30 g Flüssigkeit/Gramm Celluloseester, insbesondere > 35 g Flüssigkeit/Gramm Celluloseester, einen Gesamtsalzanteil (Natriumchlorid, Natriumglycolat) von < 1 % sowie eine durch Mahlung und Siebung eingestellte

WO 99/20657 6 PCT/EP98/06451

Sieblinie von 100 % < 2 mm, 100 % < 0.5 mm und mindestens 80 % < 0.075 mm hat.

Jede Anwendung macht es erforderlich, die physiko-chemischen Eigenschaften (Viskosität und Molekularität, Molekulargewichtsverteilung, Sieblinie, Rheologie, Substitution. Partikelmorphologie, Faseranteil u.a.) des jeweiligen Celluloseethers den speziellen anwendungstechnischen Erfordernissen anzupassen. Für die Bereitstellung eines saugfähigen Celluloseesters, insbesondere CMC bzw. einer solchen mit optimalen superabsorbierenden Eigenschaften, wie sie hier für z.B. für Wundpflaster, Windeln, Binden etc. beschrieben wird, müssen der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP), der Durchschnittssubstitutionsgrad (DS), der Faseranteil sowie die Partikelmorphologie genau aufeinander abgestimmt werden.

Die Verwendung von Cellulosen oder Cellulosegemischen mit Durchschnittspolymerisationsgraden von > 1.000, insbesondere von > 2.000 - 3.500 ist erforderlich, weil die Celluloseether, insbesondere CMC, sonst zu niedrige Absorptionskapazitäten oder überhaupt keine saugfähigen Eigenschaften mehr aufweist. Ebenso zeigen Produkte mit grober Partikelgröße eine zu geringe Oberfläche und damit verbundene ungenügende Absorption.

20

25

30

5

10

15

Die Einstellung eines geeigneten Durchschnittssubstitutionsgrades (DS) durch Ethergruppen, insbesondere Carboxymethylgruppen, ist ebenso entscheidend. Ist der DS zu niedrig (< 0,2), ist das Produkt wasserunlöslich und nur wenig quellbar bzw. stark faserhaltig und besitzt nur geringe absorbierende Eigenschaften. Substitutionsgrade (DS) von > 1,5 führen hingegen bezüglich der Löslichkeit und Saugfähigkeit zu keiner weiteren Verbesserung der Produkteigenschaften. Hingegen wird die Veretherung aufgrund des Mehreinsatzes an Veretherungsreagenz bzw. wegen der ggf. mehrfachen Wiederholung des Veretherungsschrittes zunehmend unwirtschaftlich und kann aufgrund des höheren Salzanfalls oder einer verbesserten Löslichkeit der Celluloseether, insbesondere CMC, zu Problemen bei der Aufarbeitung durch verlängerte Waschcyclen oder durch Anlösen oder starkes Quellen des Celluloseethers,

WO 99/20657 7 PCT/EP98/06451

insbesondere der CMC, beim Einsatz wäßriger Waschmedien führen. Zudem zeigt das Produkt mit ansteigendem Substitutionsgrad eine immer schlechter werdende biologische Abbaubarkeit.

Die Einstellung eines für eine hohe Absorption erforderlichen niedrigen Faseranteils von < 1 % erfolgt über den Einsatz geeigneter Mengen an Lauge, wie z. B. Natronlauge, und die Überführung von kristallinen in amorphe Bereiche der Cellulose sowie durch die Menge an Veretherungsmittel, wie z. B. Monochloressigsäure oder dem Natriumsalz, Vinylsulfonsäure, Methylchlorid, Hydroxyalkylierungsreagenzien wie Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Gemischen hiervon.

Dem wäßrig-organischen Suspensionsmittel (Slurry) kommt demnach die die Aufgabe zu, das Gemisch aus Wasser und Alkali bzw. das Veretherungsmittel im Reaktionsmedium zu verteilen und von über- zu unteralkalisierten Bereichen der Cellulose zu übertragen, um so eine weitgehend homogene Verteilung der Lauge und der nachfolgenden Veretherungsmittel sicherzustellen. Als wäßrig-organische Suspensionsmittel werden bevorzugt Isopropanol-Wasser-, Aceton-Wasser-, Methanol-Wasser-, Ethanol-Wasser- oder tertiär-Butanol-Wassergemische oder binäre oder ternäre Gemische der vorgenannten Suspensionsmittel mit Wasser verwendet. Eine Beschränkung auf bestimmte Suspensionsmittel erfolgt hierbei nicht, da auch andere hier nicht explizit genannte Gemische erfolgreich einsetzbar sind (s. hierzu z.B. EP 0080678, EP 0161607, EP 0126959).

15

20

25

30

Die dem Suspensionsmittel zugesetzte Menge an Wasser dient dazu, ein ausreichendes Quellvermögen der Cellulose zu Beginn der Alkalisierung zu ermöglichen, um damit eine optimale Zugänglichkeit der Alkalicellulose für die eingesetzten Reagenzien zu gewährleisten (siehe z. B. US-PS 4,547,570). Dem Fachmann ist bekannt, daß ein zu hoher Anteil von Wasser im Suspensionsmittel unwirtschaftlich ist, da dies zu einer Verschlechterung der Ausbeute an Veretherungsreagenz führt (US-PS 4,547,570), so daß das Verfahren dadurch unnötig verteuert wird. Darüber hinaus steigt mit zunehmendem Wasseranteil im Suspensionsmittel der Anteil an Gelkör-

WO 99/20657 8 PCT/EP98/06451

pern an, was zu Problemen bei der Aufarbeitung führen kann (siehe SU-B 553253; CA87,1977, Ref. 25055 f und Houben-Weyl S. 2054), so daß die Umsetzung aus verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Gründen nicht sinnvoll ist oder mit entsprechenden Nachteilen verbunden ist. Verfahrenstechnische Verbesserungen gingen daher bisher dahin, den für die Reaktion erforderlichen Wassergehalt während der Alkalisierungs- und Veretherungsphase niedrig zu halten, um so hohe Produktausbeuten sicherzustellen.

5

10

15

20

25

30

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß dem Wasserhaushalt während der Veretherung bzw. Alkalisierung des Celluloseethers, insbesondere bei der Herstellung von Carboxymethylcellulose, eine überragende Bedeutung bei der Kontrolle der Wasserrückhaltung im fertigen Produkt sowie der für die Anwendung erforderlichen Rheologie zukommt.

Die erfindungsgemäß beanspruchten Celluloseether sind vollständig in Wasser löslich, verbessern die superabsorbierenden Eigenschaften bei Einsatz als Pulver entscheidend, zeigen in Lösung eine gegenüber herkömmlichen Produkten geänderte Rheologie (höhere elastische Anteile) und können nach dem unten beschriebenen Verfahren entweder durch Modifizierung eines Celluloseethers oder direkt aus Cellulose hergestellt werden. Eine Beschränkung auf bestimmte Celluloseether erfolgt dabei nicht, da Art und Höhe des Veretherungsreagenzes nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind. Es können daher ionische (z. B. Carboxymethylcellulose, Sulfoethylcellulose, Carboxymethylsulfoethylcellulose u. a.) sowie nicht-ionische Celluloseether (wie z. B. Methylcellulose, Methyl-Hydroxyethylcellulose, Methyl-Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose u. a.) wie auch Mischether aus ionischen und nicht-ionischen Komponenten (z. B. Carboxymethylhydroxyethylcellulose, Carboxymethylhydroxypropylcellulose, carboxymethylcellulose, Hydroxypropyl-Sulfoethycellulose, Hydroxyethyl-Sulfoethylcellulose u. a.), sowie ionische oder nicht-ionische ternäre Mischether, die Alkyl-, Aryl- oder Hydroxyalkylgruppen sowie langkettige hydrophobe Kohlenwasserstoffreste enthalten (z. B. hydrophob modifizierte HEC oder hydrophob modiWO 99/20657 9 PCT/EP98/06451

fizerte HPC) durch das erfindungsgemäß beanspruchte Verfahren hergestellt werden. Auch ist es möglich, physikalische Mischungen der o. g. Celluloseether einzusetzen, wobei die erfindungsgemäß beanspruchten Celluloseether mit herkömmlichen synthetischen (Polyvinylalkoholen, Polyvinylacetaten, Polyacrylamiden u. a.) oder weiteren halbsynthetischen (Celluloseethern, Celluloseestern, Stärkeestern, Stärkeethern) oder natürlichen Polymeren (Alginaten, Stärken, Chitosan, Chitin, Holzzellstoffen, Nadelholzzellstoffen, Baumwoll-Linters, mikrokristalliner Cellulose, Lignin u. ä.) als Mischung zum Einsatz gelangen können. Der Einsatz von teilgereinigten oder salzhaltigen, sog. technischen Celluloseethern bzw. Celluloseetherabmischungen ist ebenfälls möglich. Insbesondere werden jedoch gereinigte Celluloseether, so wie sie für den Einsatz in Lebensmitteln, Pharmazeutika oder Kosmetika erforderlich sind, beansprucht.

5

10

15

20

25

30

Für die Herstellung der erfindungsgemäß beanspruchten Celluloseether ist die Konzentration an Alkali bzw. der Wassergehalt während der Alkalisierungs- und Veretherungsphase entscheidend. Die Alkalisierung kann dabei so erfolgen, daß die gesamte Menge an Alkali sowie die erforderliche Menge an Wasser zu Beginn der Alkalisierungsphase vorgelegt werden. Dabei kann das Veretherungsmittel allein oder ggf. mit zusätzlichen Mengen eines zweiten Veretherungsmittels bereits vor oder während der Alkalisierung teilweise oder vollständig vorliegen. Üblicherweise erfolgt die Zugabe der Veretherungsmittel stets nach Zugabe der gesamten Menge an Alkali oder eines Teils davon. Die wechselseitige Zugabe von Alkali und Veretherungsmittel erfolgt üblicherweise portionsweise über mehrere Schritte.

Als Alkali werden bevorzugt Natronlauge oder Kalilauge verwendet. Die Menge an Wasser kann mit dem Alkali, das z.B. in Form von Prills eingesetzt wird, zusammen oder nacheinander zum wäßrig-organischen Suspensionsmittel (Slurry) eingegeben werden. Ebenso ist es möglich, einen Teil des Wassers oder die gesamte Menge an Wasser direkt mit dem Alkali als Lauge zum Slurry zu geben. Entscheidend dabei ist, daß der Gesamtwasseranteil - bezogen auf Cellulose, Suspensionsmittel, Natriumhydroxid und Veretherungsmittel (wie z.B. Cloressigsäure oder Vinylsulfonsäure

o.a.) - so eingestellt wird, daß er mindestens 11 Vol.-%, insbesondere 12,5 - 25 Vol.-%, vorzugsweise 13 - 20 Vol.-%, besonders bevorzugt 13,5 - 18 Vol.-% beträgt. Wird das Verfahren zur Herstellung des Celluloseethers dahingehend geändert, daß die Alkalisierung oder Veretherung in einem Trocken- oder Halbtrockenverfahren praktisch ohne Suspensionsmittel durchgeführt wird, erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäß beanspruchten Produkte so, daß die Menge an Wasser während des Alkalisier- und Veretherungsschrittes bei mindestens 23 Mol/Mol Glucose und höchstens 45 Mol/Mol Glucose, insbesondere bei 26-40 Mol/Mol Glucose, besonders bevorzugt bei 27-35 Mol/Mol Glucose, beträgt.

10

5

Die im Vergleich zu Celluloseethern nach dem Stand der Technik veränderten Eigenschaften lassen sich nachweisen, wenn in einem Viskosimeter der Speichermodul G', der Verlustmodul G'', die komplexe Viskosität η^* und der Phasenwinkel δ bzw. der Verlustfaktor tan δ in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz Ω bestimmt werden.

15

20

25

30

Dabei zeigt sich, daß für wäßrige Lösungen der erfindungsgemäßen Celluloseether bis zu Konzentrationen von maximal 0,5 Gew.-% der Wert des Verlustfaktors tan δ weitgehend unabhängig von der Kreisfrequenz Ω unter den Werten für Celluloseether nach dem Stand der Technik liegt und bei einer Kreisfrequenz von 1 Hz kleiner als 1,0, insbesondere kleiner als 0,8 ist.

Die rheologische Charakterisierung der erfindungsgemäß beanspruchten Celluloseether, insbesondere der CMC, werden an solchen Produkten durchgeführt, deren Restsalzgehalt < 3%, insbesondere < 0,5% betrug. Als Restsalzgehalt wird der Salzgehalt im Endprodukt bezeichnet, der aufgrund von Nebenreaktionen des Veretherungsmittels mit dem Alkali oder von Alkali mit dem gegebenfalls verwendeten Neutralisationsmittel entsteht (z.B. Natrium- oder Kaliumchlorid, Natrium- oder Kaliumacetat, Natrium- oder Kaliumglycolat u.ä.). Ferner wird zur rheologischen Charakterisierung der erfindungsgemäß beanspruchten Produkte nur entionisiertes Wasser verwendet, um etwaige Vergelungen oder Komplexierungen mit z.B. mehrwertigen Kationen zu vermeiden.

Bei den erfindungsgemäß beanspruchten und weiter unten beispielhaft beschriebenen Celluloseethern bezeichnet der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) die Anzahl der in der Cellulose substituierten Hydroxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit. Unter absolut getrockneter Substanz wird das luftgetrocknete Rohprodukt abzüglich der Feuchte verstanden.

Transmission meint den Anteil des durchstrahlenden Lichtes in Prozent des eintretenden Lichtes beim Durchgang durch eine mit einer 0,5 gew.%igen, wäßrigen Celluloseetherlösung gefüllten Küvette (d = 10 mm, verwendete Wellenlänge λ = 550 nm (Hitachi-Spektralphotometer, Modell 101, Hitachi Ltd., Tokio/Japan)).

Zur Bestimmung der vollständigen Wasserlöslichkeit wird eine Menge des lufttrockenen, gereinigten Celluloseethers eingewogen, die 500 mg absolut trockener Substanz entspricht und in 199,5 ml destilliertem Wasser gelöst wird. Diese Lösung wird vollständig durch einen 120 °C gewichtskonstant getrockneten, gewogenen Glasfiltertiegel G2 abgesaugt. Anschließend wird der Filtertiegel fünf mal mit je 100 mL destilliertem Wasser gewaschen, um Teile von anhaftendem gelösten Celluloseether zu entfernen. Der Glasfiltertiegel wird erneut bei 120 °C gewichtskonstant getrocknet und gewogen. Aus den Differenzen der Wägung wird der unlösliche Anteil bestimmt und daraus der prozentuale Anteil des löslichen Celluloseethers errechnet. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sollen Celluloseether als vollständig löslich bezeichnet werden, die einen wasserlöslichen Anteil von mehr als 99,5 % aufweisen.

25

5

10

15

20

Die Erfindung wird nachfolgend anhand verschiedener Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiele

10

15

Beispiel CMC 1 (Vergleichsbeispiel 1):

Herstellung einer dem Stand der Technik entsprechenden Carboxymethylcellulose (≡ Walocel VP-C-2204 PP).

137 Teile eines feingemahlenen, gebleichten und veredelten Linterszellstoffes (Feuchte 5,3 %) werden in einem zylindrischen, in geeigneter Weise thermostatisierbaren Reaktionsgefäß, das mit einem geeigneten Rühraggregat versehen ist, eingegeben. Die Cellulose wird in 2805 mL Isopropanol suspendiert. Nach Zugabe von 295 mL Wasser, 76,8 g Natriumhydroxid-Plätzchen (Prills) wird nach Aufheizen auf 60 °C 80 min lang bei dieser Temperatur alkalisiert. Anschließend werden 113,8 g Monochloressigsäure (79,8 %ig) hinzugegeben. Innerhalb von 10 min wird auf 70 °C aufgeheizt und 120 min bei dieser Temperatur verethert. Das Produkt wird abfiltriert und mit einer Mischung aus 70 Teilen Methanol und 30 Teilen Wasser salzfrei gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Umlaufttrockenschrank bei 50 °C getrocknet.

20 Beispiel CMC 2 (Vergleichsbeispiel 2):

In Beispiel 2 wird die Menge an Natriumhydroxid-Plätzchen auf 60,1 g reduziert, wobei alle anderen Mengen unverändert bleiben.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß beanspruchten Carboxymethylcellulose (Muster 1) wird die in Beispiel 1 (Walocel VP-C-2204 PP) bezeichnete Rezeptur dahingehend geändert, daß der Anteil an Wasser auf 419 mL erhöht wird. Die erhaltenen Viskositäten, Trockengehalte und analytischen Kenndaten (Substitutionsgrad, Natriumchloridgehalt, Fasergehalt) sind in Tabelle 1 im Vergleich zu einem handelsüblichen Produkt vom Typ Aquasorb A 500 aufgeführt.

<u>Tabelle 1:</u>
Physikalische Meßwerte der verwendeten Carboxymethylcellulosen im Vergleich

CMC-Nr.	Viskosität	Trockengehalt	DS 2)	NaCl	Transmission
	[mPa.s] ¹⁾	[%]		[%]	[%] 3)
CMC 1	6.980	4,8	0,82	0,52	99,8
CMC 2	7.220	4,9	0,75	0,75	97,5
CMC 3	15.940	5,4	0,73	0,11	100
(Erfindung)					
Aquasorb A 500 4)	7.520	4,2	0,57	0,25	99,2

- 5
- Brookfield, LVT, 30 UpM, Spindel 4, T = 25 °C, c = 1 %
- ²⁾ Substitutionsgrad durch Carboxymethylgruppen
- Spektralphotometer Hitachi, Modell 101, 10 mm optische Weglänge, $\lambda = 550 \ \mu m$
- ⁴⁾ Muster der Fa. Hercules, USA

10

15

Mit den oben bezeichneten Carboxymethylcellulosemustern wurden vergleichende Versuche zum Quellvermögen vorgenommen. Dabei wird so vorgegangen, daß exakt 200 mg Carboxymethylcellulose in einen Teebeutel eingegeben werden, der nachfolgend verschlossen wird. In eine Kristallisierschale werden 150 mL einer 0,9 %igen Natriumchloridlösung eingegeben (ca. 2 cm Füllhöhe). Der Teebeutel wird 10 min horizontal auf die Salzlösung gelegt. Nach Abtropfen von 1 min, wird das Quellvermögen durch Auswiegen ermittelt. Der Vorgang wird mit einem leeren Teebeutel als Nullprobe wiederholt. Die Absorption ergibt sich als:

20 Absorbierte Flüssigkeit in Gramm pro Gramm Muster:

Hohe Werte kennzeichnen sehr gute Werte für die Wasserrückhaltung. Tabelle 2 gibt die Ergebnisse zusammenfassend wieder. Die Muster wurden vor der Austestung durch Mahlung und Siebung auf eine Sieblinie von 100 % < 2 mm, 100 % < 0,5 mm und 80 % < 0,075 mm eingestellt. Die Aufnahme des Quellvermögens erfolgte einmal am nativen, d. h. thermisch unbelasteten Material, und zum anderen nach thermischer Belastung (15 min) bei 180 °C.

Tabelle 2:

10 Quellversuche im Vergleich

Muster	Absorption 1)	Absorption nach 180 °C (15 min)
	[g/g]	[g/g]
CMC 1	22,3	23,5
CMC 2	24,9	20,1
CMC 3 (Erfindung)	42,0	43,3
Aquasorb A 500 2)	24,1	26,6

- Doppelbestimmung Teebeutel, Typ KC 542, 76 mm Breite
- Muster der Fa. Hercules (s. Tabelle 1)

15

5

Es zeigt sich, daß das CMC-Muster 3 gegenüber üblicherweise verwendeten Handelsprodukten (z. B. CMC 1 und Aquasorb A 500) sowohl als thermisch unbelastetes Produkt als auch nach Temperierung bei 180 °C verbesserte superabsorbierende Eigenschaften aufweist.

20 .

Mit den oben bezeichneten Produkten wurden ferner Gelfestigkeiten bestimmt. Dabei wurden unterschiedlich konzentrierte Lösungen angesetzt und Lösungen gleicher Konzentration mit einem Texture Analyser hinsichtlich der Festigkeit untersucht. Tabelle 3 gibt das Ergebnis wieder.

Tabelle 3:
Gelfestigkeiten im Vergleich 1)

5

10

15

Produkt	Festigkeit	Konzentration
	[g]	[%]
CMC 1	25	1,25
	45	1,50
	89	2,00
CMC 2	19	1,25
	31	1,50
	54	2,00
CMC 3	36	1,25
(Erfindung)	56	1,50
	99	2,00
Aquasorb A 500	20	1,25
	35	1,50
	55	4,00

Eindringtiefe 10 mm, Meßkörper TA 11; Geschwindigkeit 1,0 mm/s Gerät: LFRA-Texture-Analyser, Fa. Stevens

Der Vergleich der Proben untereinander zeigt, daß die Unterschiede in der Festigkeit der Gele mit ansteigender Konzentration immer ausgeprägter werden. Die erfindungsgemäß beanspruchten Produkte weisen jedoch auch noch bei Konzentrationen von < 2 % deutlich höhere Festigkeiten auf als die Vergleichsmuster.

Um das Wasserrückhaltevermögen der gelösten Superabsorber unter anwendungstechnisch relevanten Bedingungen zu testen, wurde in eine Kristallisierschale mit einem Durchmesser von 5,5 cm und einer Höhe von 1,2 cm eine Lösung des entsprechenden CMC-Musters eingegeben (Füllhöhe bis zum Rand). Zuvor wurden aus han-

delsüblichem Haushaltstuch (Marke Zewa) zwei kreisrunde Stücke geschnitten, die einen etwas größeren Durchmesser als die Kristallisierschale hatten. Beide Stücke wurden exakt übereinander gelegt und zusammen auf die Produktoberfläche gelegt. Auf diese Anordnung wurde zur Stabilisierung eine Platte mit einem Gewicht von 114 g gelegt, die einen guten Kontakt der beiden Haushaltstuchstücke zu dem Produkt gewährleisten. Danach wurde die Anordnung um 180 ° gewendet. Zwischen Auflegen der Hauhaltstuchstücke und dem Wenden der Anordnung vergingen 5 s. Nach 1 min wurde durch eine Differenzwägung die aufgenommene Wassermenge des Haushaltstuchstückes bestimmt, das nicht im direkten Kontakt mit dem Produkt gestanden hatte. Die relative Wasseraufnahme in Prozent gibt Tabelle 4 wieder.

5

10

15

20

25

<u>Tabelle 4:</u>
Wasserrückhaltevermögen von gelösten Superabsorbern unter Druck im Vergleich

Muster	Relative Wasseraufnahme [%]1)
CMC 1	48 ± 3
CMC 2	62 ± 3
CMC 3 (Erfindung)	10 ± 3
Aquasorb A 500	20 ± 3

Wasseraufnahme für Haushaltstuch (Marke Zewa):

Benetzte Papierfläche 24 cm²; Mittelwerte aus 5 Messungen

Wie oben bereits beschrieben, gelten Superabsorber auf Polyacrylatbasis als biologisch nicht oder nur sehr schwer abbaubar. Die erfindungsgemäß beanspruchten Produkte gelten als deutlich besser abbaubar als herkömmliche Celluloseether. Zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit der vorgenannten Produkte wurde das Zahn-Wellens-Verfahren verwendet. Das Produkt mit der oben aufgeführten Bezeichnung CMC 3 (Erfindung) wurde mit einem herkömmlichen Carboxymethylcelluloseether vom Typ Walocel VP-C-2204 PP (Handelsprodukt der Wolff Wals-

rode AG) hinsichtlich der Abbaubarkeit nach DIN EN 29888 untersucht. Die Konzentration der Testsubstanzen im Test betrug 0,5 g/L (entsprechend einem DOC-Gehalt von ca. 200 mg/L). Als Referenzsubstanz für beide Produkte wurde Diethylenglycol verwendet, das den höchsten Abbaugrad aufweist und damit als "Biologisch abbaubar" zu bewerten ist. Die Konzentration des Inokolums (Belebtschlamm der Kläranlage Bomlitz) in den Ansätzen betrug ca. 0,3 g/L. Die DOC-Gehalte wurden photometrisch mittels Küvettentest (Fa. Dr. Lange) bestimmt. Das Ergebnis in Tabelle 5 zeigt, daß die erfindungsgemäß beanspruchte CMC gegenüber herkömmlichen Celluloseethern deutlich besser abbaubar ist.

10

15

20

5

<u>Tabelle 5:</u>
Ergebnisse zur DOC-Bestimmung und zur biologischen Abbaubarkeit ¹⁾

Muster	Anfangskonzentration	nach 7	Tagen	nach 28	Tagen
*	DOC [mg/L]	DOC	Abbau [%]	DOC	Abbau
		[mg/L]		[mg/L]	[%]
Blindwert	1,8	1,7	•	2,6	•
Referenz ²⁾	218	184	16	49,9	78
CMC 3	192	148	23	129	34
(Erfindung)					
Walocel	154	154	0	153	1
VP-C-2204					
PP					

- 1) DOC = gelöster organisch gebundener Kohlenstoff
- 2) Diethylenglykol

Mit einem schubspannungsgesteuerten Viskosimeter (CS 50 der Fa. Bohlin bzw. einem Rotationsviskosimeter der Fa. Physica, Stuttgart, (Typ UDS 200; Abb. 5 und 6)) wurden die viskoelastischen Eigenschaften der Produkte bei einer Konzentration

Mit einem schubspannungsgesteuerten Viskosimeter (CS 50 der Fa. Bohlin bzw. einem Rotationsviskosimeter der Fa. Physica, Stuttgart, (Typ UDS 200; Abb. 5 und 6)) wurden die viskoelastischen Eigenschaften der Produkte bei einer Konzentration von c= 1 Gew.-% und einer Temperatur von 25 °C in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz Ω gemessen. In den Abbildungen 1 - 4 wurde der Speichermodul G', der Verlustmodul G'', die komplexe Viskosität η^* und der Phasenwinkel δ in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz Ω der einzelnen Produkte dargestellt.

5

10

15

20

25

30

Die Ergebnisse, die in den Abbildungen 1 - 4 aufgeführt sind, zeigen, daß sich die Produkte hinsichtlich der viskoelastischen Eigenschaften sehr deutlich voneinander unterscheiden. Das Fließverhalten des Aquasorb-Musters ist bei niedrigen Frequenzen durch viskoses Fließen gekennzeichnet (G'' > G'; der viskose Anteil dominiert über den elastischen Anteil). Mit zunehmender Frequenz steigt G' stärker an als G'', so daß sich die beiden Kurven in einem Punkt schneiden. Oberhalb dieses Schnittpunktes wird das Verhalten der Probe durch den elastischen Anteil bestimmt. Der beschriebene Verlauf ist typisch für eine konzentrierte Polymerlösung. In Bezug auf das viskoelastische Verhalten (Moduldaten, Verlustfaktor) zeigen die Muster CMC 1 und CMC 2 ähnliche Eigenschaften. Die Gel-Festigkeiten der Lösungsstruktur bzw. des Verhakungsnetzwerkes liegen jedoch deutlich unterhalb der des Aquasorb-Musters (G'-Werte deutlich kleiner).

Die erfindungsgemäß beanspruchte CMC Nr. 3 unterscheidet sich rheologisch vollkommen von den anderen Proben. Fast über den gesamten Frequenzbereich liegt der elastische Anteil G' über dem viskosen Anteil G''. Die Probe zeigt rein elastisches Verhalten. Das Produkt ist durch einen sehr flachen Anstieg des Speichermoduls und dem im gesamten Frequenzbereich deutlich höheren Speichermodul G' gekennzeichnet (s. auch Abbildung 5).

In Abbildung 6 ist der Verlustfaktor (tan δ) gegen die Kreisfrequenz Ω als Frequenzsweep für 0,5 Gew.-%ige wäßrige Lösungen der in Tabelle 1 bezeichneten CMC-Muster aufgeführt. Aufgrund der hohen elastischen Anteile der erfindungsge-

mäß beanspruchten Celluloseether, insbesondere von CMC (s. Abbildung 6, CMC Nr. 3), liegen die Werte für den Verlustfaktor praktisch unabhängig von der Kreisfrequenz deutlich unterhalb derjenigen der Vergleichsmuster.

WO 99/20657 PCT/EP98/06451

Patentansprüche

5

10

20

- Weitgehend faserfreie Celluloseether dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Lösungen in Konzentrationen von maximal 0,5 Gew.-% Werte für den Verlustfaktor (tan δ) von < 1,0 bei einer Kreisfrequenz von 1 Hz zeigen.
- 2. Celluloseether nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Celluloseethern um Carboxymethylcelluloseether, Sulfoethylcelluloseether, Carboxymethylsulfoethylcelluloseether, Methylcelluloseether, Methylhydroxyethylcelluloseether, Methylhydroxypropylcelluloseether, Hydroxyethylcelluloseether oder Hydroxypropylcelluloseether handelt.
- Celluloseether nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch
 gekennzeichnet, daß es sich bei den Celluloseethern um Carboxymethylcelluloseether oder Sulfoethylcelluloseether handelt.
 - 4. Celluloseether nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Celluloseether wäßrig-organische Suspensionsmittel, wie z. B. Isopropanol-Wasser-, Aceton-Wasser-, Methanol-Wasser-, Ethanol-Wasser- oder tertiär-Butanol-Wasser-Gemische oder binäre oder ternäre Gemische der vorgenannten Suspensionsmittel mit Wasser verwendet werden.
- 25 5. Celluloseether nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtwasseranteil bei der Herstellung der Celluloseether bei 11 28 Vol.-%, vorzugsweise 12,5 25 Vol.-%, insbesondere 13 20 Vol.-%, besonders bevorzugt bei 13,5- 18 Vol.-% bezogen auf Cellulose, Suspensionsmittel, Natriumhydroxid und Veretherungsmittel liegt.

5

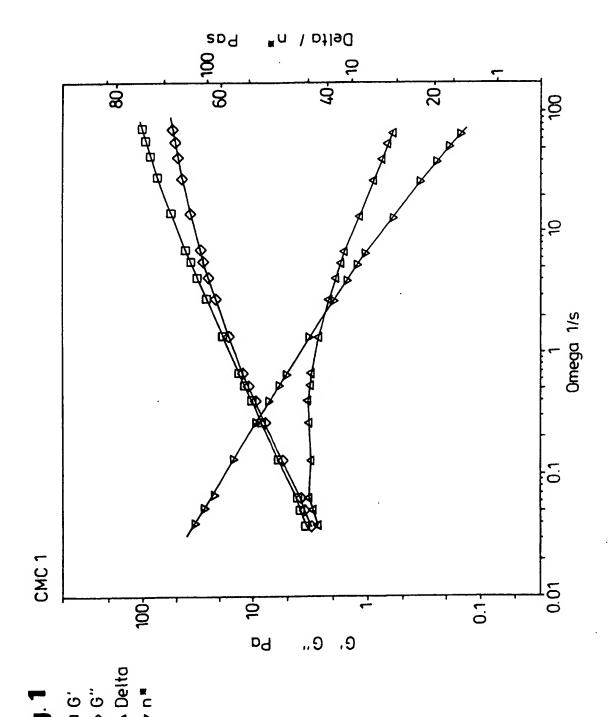
10

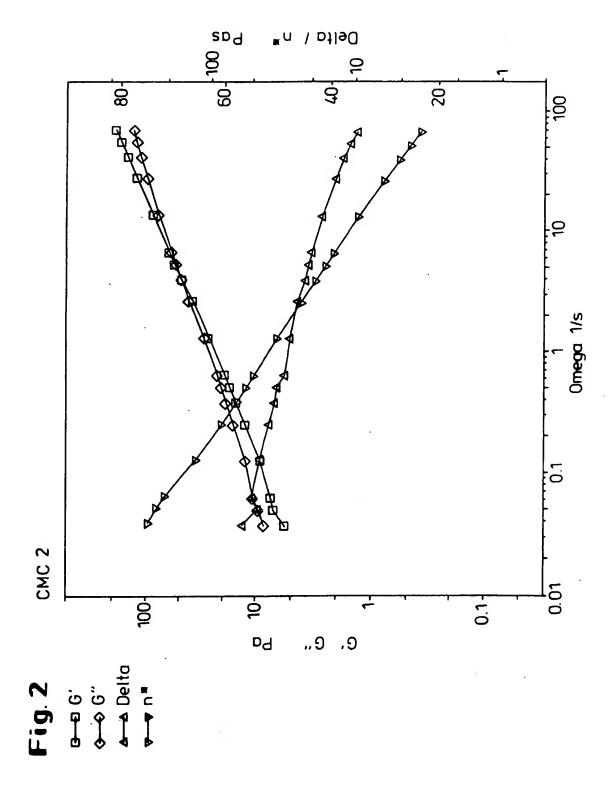
15

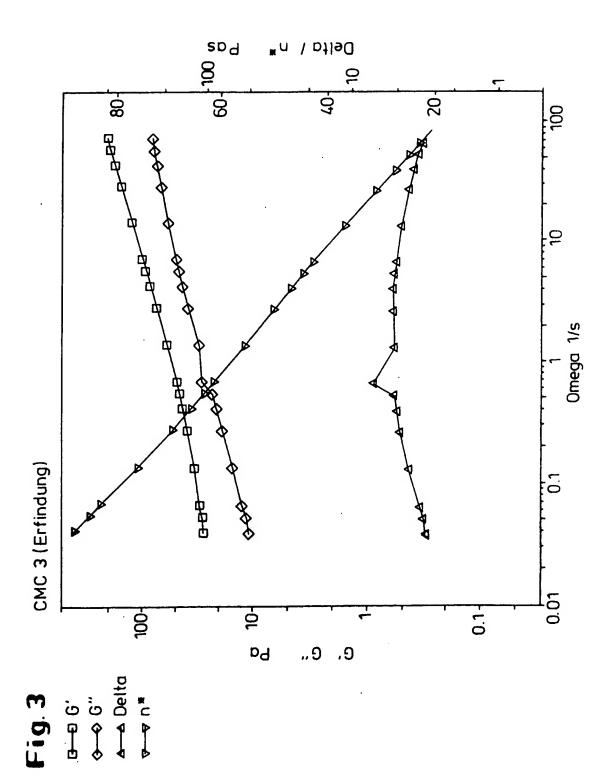
20

25

- 6. Celluloseether nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, insbesondere Carboxymethylcelluloseether, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Celluloseether Mengen von Alkali, insbesondere von Natriumhydroxid, von mindestens 1,8 Mol 2,6 Mol, vorzugsweise 2,0 2,5 Mol, insbesondere 2,1 2,4 Mol/Mol Glucoseeinheit verwendet werden.
- 7. Celluloseether nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, insbesondere Carboxymethylcelluloseether, dadurch gekennzeichnet, daß für die Herstellung der Carboxymethylcellulose eine Menge an Monochloressigsäure 0,4 2,5 Mol, vorzugsweise von 0,5 1,8 Mol, insbesondere e von 0,6 1,5 Mol/Mol Glucose eingesetzt wird.
- 8. Celluloseether, insbesondere Carboxymethylcelluloseether (CMC) mit superabsorbierenden Eigenschaften nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die CMC gekennzeichnet ist durch folgende Eigenschaften:
 - a) Saugfähigkeit mindestens 30 g Flüssigkeit / Gramm Celluloseether
 - b) eine durch Mahlung und Siebung eingestellte Sieblinie von 100 % < 2 mm, 100 % < 0,5 mm und mindestens 80% < 0,075 mm
 - c) als Lösung eine Viskosität von mindestens 10 000 mPa.s, insbesondere > 12.000 mPas, besonders bevorzugt von > 13.000 mPas (Brookfield, LVT, 30 UpM, Spindel 4, T 25°C, c = 1 Gew.-%)
 - d) einen wasserlöslichen Anteil von > 99,0 % (0,25 %ige Lösung) eine Transmission von > 99,9 % (0,5 Gew.-%ige wässrige Lösung (Spektralphotometer Hitachi, optische Weglänge d = 10 mm, $\lambda = 550 \text{ nm}$)
- 9. Verwendung von Celluloseethern nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche als Hilfsmittel für Anwendungen im Kosmetik-, Pharma- und Lebensmittelbereich sowie zur Herstellung von Anstrichmitteln (Dispersionsund Silikatfarben) sowie im Tiefbau.







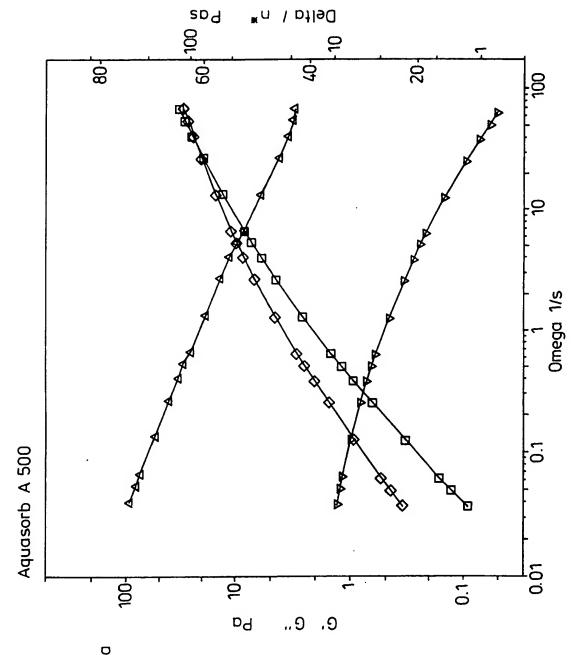
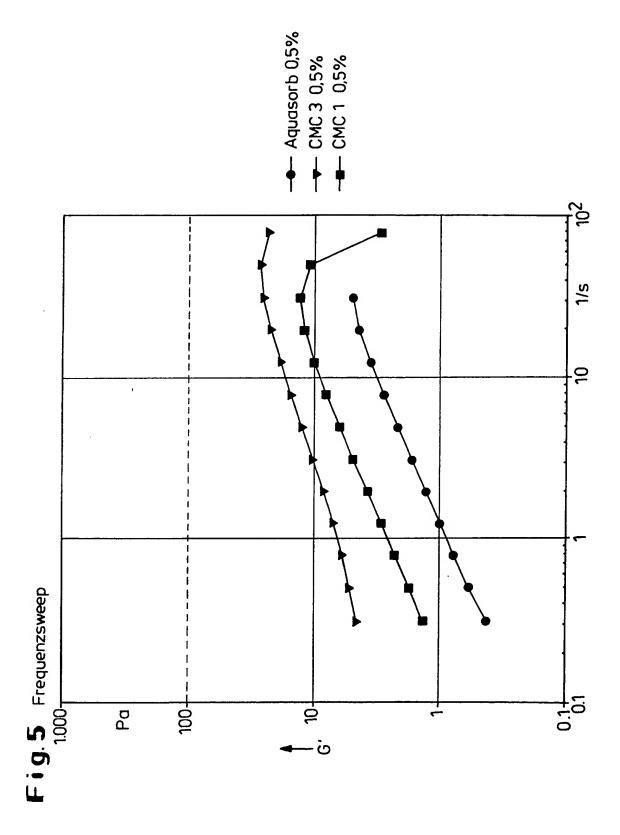


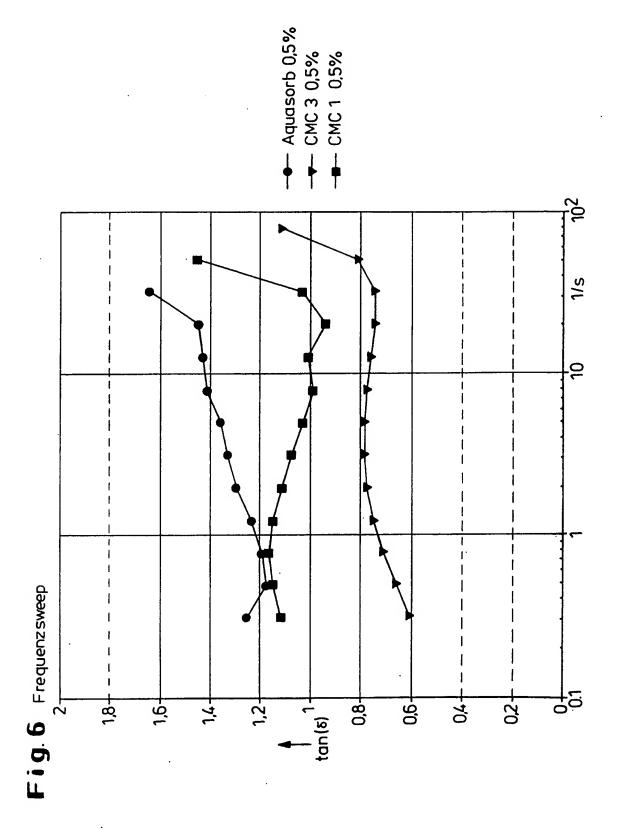
Fig. 6

G-6 6'

A-6 Delta

G-7 N*





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter vial Application No PCT/EP 98/06451

			·
A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C08B11/12 A61L15/28		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifi	cation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by classifica COSB A61L	tion symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields s	earched
Electronic d	ata base consulted during the International search (name of data b	ase and, where practical, search terms used	<u> </u>
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.
Х	US 5 618 800 A (KABRA ET AL.) 8 see column 3, line 27 - line 49	April 1997	1,2,9
X	SCHOICHIRO YANO: "Dynamic visco properties of carboxymethylcellu during isothermal water sorption POLYMER., vol. 34, no. 10, 1 May 1993, pag 2528-2532, XP002100708 GB see figures 3,4,7	lose ,"	. 1-3
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
"A" docume consid "E" earlier of filing d "L" docume which chatter "O" docume other;	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified) ant referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"T" later document published after the Inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention." "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in document is combined with one or memoral, such combination being obvious the art. "&" document member of the same patent."	the application but every underlying the claimed invention to considered to coursent is taken alone claimed invention eventive step when the ore other such docusts to a person skilled
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the International sec	arch report
2	1 April 1999	12/05/1999	
Name and n	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lensen, H	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Inal Application No PCT/EP 98/06451

0.40		PCI/EP 98/06451
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
Category	Citation of occurrent, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 106 (C-919), 16 March 1992 & JP 03 279471 A (TOYOBO CO LTD), 10 December 1991 see abstract & DATABASE WPI Week 9204 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 30723	1-9
Y	DE 18 01 553 A (HENKEL & CIE GMBH) 27 May 1970 see page 3 - page 5	1-9
Y	DE 21 51 973 A (THE BUCKEYE CELLULOSE CORP.) 4 May 1972 see page 2, paragraph 3 - page 6, paragraph 2	1-9
Α	US 4 579 943 A (KAMIDE ET AL.) 1 April 1986	
Α	DE 14 18 238 A (HERCULES) 12 December 1968	
	·	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

udormation on patent family members

Inter nal Application No
PCT/EP 98/06451

		T			-γ
Patent document cited in search repor	t	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5618800	А	08-04-1997	US 5827839 AU 686459 AU 3496599 CA 2172373 CN 1134666 EP 0725628 JP 9508143 WO 9606593	5 B 5 A 3 A 2 A 3 A 3 T	27-10-1998 05-02-1998 22-03-1996 07-03-1996 30-10-1996 14-08-1996 19-08-1997 07-03-1996
DE 1801553	Α	27-05-1970	NONE		
DE 2151973	A	04-05-1972	AT 311998 AU 457186 AU 3482171 BE 774186 CA 960651 CH 579106 FI 56538 FR 2110038 GB 1372256 IE 35758 NL 7114462 SE 406471 US 3678033	B A A A A B A A B A A B B A B B B B B B	15-11-1973 23-01-1975 03-05-1973 25-04-1972 07-01-1975 31-08-1976 31-10-1979 26-05-1972 30-10-1974 12-05-1976 25-04-1972 12-02-1979 18-07-1972
US 4579943	A	01-04-1986	JP 1044201 JP 60094401		26-09-1989 27-05-1985
DE 1418238	Α	12-12-1968	GB 879524 US 3069409		18-12-1962

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern lales Aktenzeichen PCT/FP 98/06451

			PUITER 98	/00451
A. KLASS IPK 6	ifizierung des anmeldungsgegenstandes CO8B11/12 A61L15/28			
Nach das In	standila da Catada de Ministra (IOV) ada anal da adiada de Vincia	an Gladen and des IDIC		
	iternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla RCHIERTE GEBIETE	issifikation und der IPK		
<u> </u>	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb	ole)		
IPK 6	COSB A61L			
Recherchle	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die rec	herchierten Geblete	fallen
Während de	er internationalen Recherche koneultierte elektronische Datenbank (N	Vame der Datenbank un	nd evtl. verwendete	Suchbegriffe)
	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht komme	anden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	US 5 618 800 A (KABRA ET AL.) 8. April 1997			1,2,9
	siehe Spalte 3, Zeile 27 - Zeile	49		
X	SCHOICHIRO YANO: "Dynamic viscoe properties of carboxymethylcellul	lose		1-3
	during isothermal water sorption, POLYMER.,			
	Bd. 34, Nr. 10, 1. Mai 1993, Seit 2528-2532, XP002100708 GB	ten		
	siehe Abbildungen 3,4,7			
	-	-/		
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang	Patentfamille	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
A Veröffer	kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätse Anmeldung nicht ko	datum veröffentlicht bildiert, sondern nur	Internationalen Anmeldedatum worden ist und mit der zum Verständnis des der
"E" älteres l Anmel	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben "X" Veröffentlichung von	i ist i besonderer Bedeu	oder der ihr zugrundellegenden tung; die beanspruchte Erlindung
schein andere	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	kann allein aufgrund	d dieser Veröffentlic	thung nicht als neu oder auf
ausget	are and allowed an incompanies and an angular and an area	werden, wenn die V	mingenscher i aligk feröffentlichung mit	eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen
eine B "P" Veröffei	enutzung, die Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	veronentlichungen diese Verbindung fü "&" Veröffentlichung, die	ir einen Fachmann	
Datum des /	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des	Internationalen Re	cherchenberichts
2	1. April 1999	12/05/19	999	
Name und P	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentarnt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevoilmächtigter Be	edlensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Lensen,	Н	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern iales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06451

	PCI/EP 98/06451
ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Teile Betr. Anspruch Nr.
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 106 (C-919), 16. März 1992 & JP 03 279471 A (TOYOBO CO LTD), 10. Dezember 1991 siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 9204 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 30723	1-9
DE 18 01 553 A (HENKEL & CIE GMBH) 27. Mai 1970 siehe Seite 3 - Seite 5	1-9
DE 21 51 973 A (THE BUCKEYE CELLULOSE CORP.) 4. Mai 1972 siehe Seite 2, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 2	1-9
US 4 579 943 A (KAMIDE ET AL.) 1. April 1986	
DE 14 18 238 A (HERCULES) 12. Dezember 1968	
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 106 (C-919), 16. März 1992 & JP 03 279471 A (TOYOBO CO LTD), 10. Dezember 1991 siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 9204 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 30723 DE 18 01 553 A (HENKEL & CIE GMBH) 27. Mai 1970 siehe Seite 3 - Seite 5 DE 21 51 973 A (THE BUCKEYE CELLULOSE CORP.) 4. Mai 1972 siehe Seite 2, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 2 US 4 579 943 A (KAMIDE ET AL.) 1. April 1986 DE 14 18 238 A (HERCULES) 12. Dezember 1968

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungs..., die zur seiben Patentfamilie gehören

Interns 1 les Aktenzeichen
PCT/EP 98/06451

Im Recherchenbericht ingeführtes Patentdokume	ent	Datum der Veröffentlichung		tglied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5618800	A	08-04-1997	US AU AU CA CN EP JP WO	5827835 A 686455 B 3496595 A 2172373 A 1134662 A 0725628 A 9508143 T 9606597 A	27-10-1998 05-02-1998 22-03-1996 07-03-1996 30-10-1996 14-08-1996 19-08-1997 07-03-1996
DE 1801553	Α	27-05-1970	KEIN	E	
DE 2151973	A	04-05-1972	AT AU AU BE CA CH FI FR GB IE NL SE US	311998 B 457186 B 3482171 A 774186 A 960651 A 579106 A 56538 B 2110035 A 1372256 A 35758 B 7114462 A, 406471 B 3678031 A	15-11-1973 23-01-1975 03-05-1973 25-04-1972 07-01-1975 31-08-1976 31-10-1979 26-05-1972 30-10-1974 12-05-1976 C 25-04-1972 12-02-1979 18-07-1972
US 4579943	A	01-04-1986	JP JP	1044201 B 60094401 A	26-09-1989 27-05-1985
DE 1418238	Α	12-12-1968	GB US	879524 A 3069409 A	18-12-1962

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08B 11/00, A61L 15/28

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/20657

A2 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

29. April 1999 (29.04.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/06451

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Oktober 1998 (12.10.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 46 264.2

20. Oktober 1997 (20.10.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WOLFF WALSRODE AG [DE/DE]; D-29655 Walsrode (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGE, Werner [DE/DE]; H. d. Schützenholze 12, D-27374 Visselhövede (DE). SCHRIEWER, Bernd [DE/DE]; Holunderweg 10, D-29664 Walsrode (DE). LAMPERT, Friedrich-Karl [DE/DE]; An der Warnau 16, D-29699 Bomlitz (DE). OPPERMANN. Wilhelm [DE/DE]; Benzenweg 24, D-29664 Walsrode (DE). PANNEK, Jöm-Bernd [DE/DE]; Blumenlage 61, D-29683 Fallingbostel (DE). KIESEWETTER, René [DE/DE]; Zum Ebsbusch 3, D-29614 Soltau (DE).
- (74) Anwalt: HELLFELDT, Kurt; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

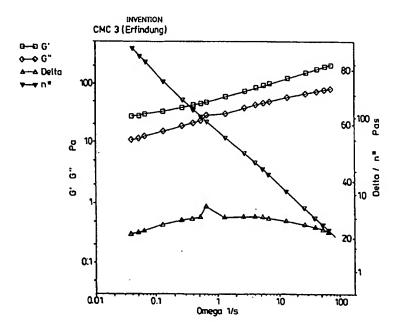
- (54) Title: ESSENTIALLY FIBRE-FREE CELLULOSE ETHER WITH IMPROVED WATER RETENTION, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF
- (54) Bezeichnung: WEITGEHEND FASERFREIE CELLULOSEETHER MIT VERBESSERTER WASSERRETENTION, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing an essentially fibre-free carboxy methyl cellulose with predominantly elastic properties. The invention also relates to the use thereof as super absorbent material and as an auxiliary agent to regulate rheology and water retention in fields such as cosmetics, pharmacy, foodstuffs and in technical applications such as additives for paint, cable sealing or tunnel building and civil and underground engineering.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer weitgehend faserfreien Carboxymethylcellulose mit überwiegend elastischen Eigenschaften sowie ihre Verwendung als superabsorbierendes Material sowie deren Einsatz als Hilfsmittel zur Einstellung einer geeigneten Rheologie und Wasserrückhaltung für die Bereiche Kosmetik, Pharmazie und Lebensmittel sowie für technische Anwendungen, wie z.B. als Additiv für Anstrichmittel, dem Abdichten von Kabeln sowie dem Einsatz im Tunnel- und Tiefbau.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
Armenien	FI	Finnland .	LT	Litauen		Slowakei
Österreich	FR	Frankreich	LU			Senegal
Australien	GA	Gabun	LV			Swasiland
Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco		Tschad
Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau		Togo
Barbados	GH	Ghana	MG	-		Tadschikistan
Belgien	GN	Guinea	MK			Turkmenistan
Burkina Faso ·	GR	Griechenland				Türkei
Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali		Trinidad und Tobago
Benin	IE	Irland	MN	Mongolei		Ukraine
Brasilien	IL	Israel	MR			Uganda
Belarus	IS	Island	MW			Vereinigte Staaten von
Kanada	lT	Italien	MX			Amerika
Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE		UZ.	Usbekistan
Kongo	KE	Kenia				Vietnam
Schweiz	KG	Kirgisistan			-	Jugoslawien
Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	•		Zimbabwe
Kamerun		Korea	PL		٠	Zimozowc
China	KR	Republik Korea	PT			
Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO			
Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU			
Deutschland	LI	Liechtenstein				
Dänemark	LK	Sri Lanka	SE			
Estland	LR	Liberia	SG			
				• • •		
	Armenien Österreich Australien Aserbaidschan Bosnien-Herzegowina Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Belarus Kanada Zentralafrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kamerun China Kuba Tschechische Republik Deutschland Dänemark	Armenien PI Osterreich FR Australien GA Ascrbaidschan GB Bosnien-Herzegowina CE Barbados GH Belgien GN Burkina Faso GR Bulgarien HU Benin IE Brasilien IL Belarus IS Kanada IT Zentralafrikanische Republik JP Kongo KE Schweiz KG Côte d'Ivoire KP Kamerun China KR Kuba KZ Tschechische Republik LC Deutschland LI Danemark LK	Armenien FI Finnland Osterreich FR Frankreich Australien GA Gabun Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich Bosnien-Herzegowina GE Georgien Barbados GH Ghana Belgien GN Guinea Burkina Faso GR Griechenland Bulgarien HU Ungarn Benin IE Irland Brasilien II. Israel Belarus IS Island Kanada IT Italien Zentralafrikanische Republik JP Japan Kongo KE Kenia Schweiz KG Kirgisistan Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik Kamerun China KR Republik Korea Kuba KZ Kasachstan Tschechische Republik LC St. Lucia Deutschland LI Liechtenstein Dänemark LK Sri Lanka	Armenien FI Finnland LT Osterreich FR Frankreich LU Australien GA Gabun LV Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Barbados GH Ghana MG Belgien GN Guinea MK Burkina Faso GR Griechenland Bulgarien HU Ungarn ML Benin IE Irland MN Brasilien IL Israel MR Belarus IS Island MW Kanada IT Italien MX Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Kongo KE Kenia NL Schweiz KG Kirgisistan NO Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Kamerun KR Republik Korea PT Kuba KZ Kasachstan RO Tschechische Republik LC St. Lucia RU Deutschland LI Liechtenstein SD Dänemark LK Sri Lanka SE	Armenien FI Finnland LT Litauen Osterreich FR Frankreich LU Luxemburg Australien GA Gabun LV Lettland Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau Barbados GH Ghana MG Madagaskar Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien Bulgarien HU Ungarm ML Mali Benin IE Irland MN Mongolei Brasilien IL Israel MR Mauretanien Belarus IS Island MW Malawi Kanada IT Italien MX Mexiko Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger Kongo KE Kenia NL Niederlande Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neusceland Kamerun Korea PL Polen China KR Republik Korea PT Portugal Kuba KZ Kasachstan RO Rumānien Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation Danemark LK Sri Lanka SE Schweden	Armenien FI Finnland LT Litauen SK Osterreich FR Frankreich LU Luxemburg SN Australien GA Gabun LV Lettland SZ Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco TD Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau TG Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische TM Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Benin IE Irland MN Mongolei UA Brasilien IIL Israel MR Mauretanien UG Belarus IS Island MW Malawi US Kanada IT Italien MX Mexiko Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neusceland ZW Kamerun KR Republik Korea PL Polen China KR Republik Korea PT Portugal Kuba KZ Kasachstan RO Rumänien Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan Dänemark LK Sri Lanka SE Schweden